

10501890

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/064358 A1(51) 国際特許分類: C07C 37/20, 39/17, 41/30, 43/23 //  
C07B 61/00, C08G 59/04, 63/199, 64/06

[JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00634

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 29 日 (29.01.2002)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村瀬 裕明 (MURASE, Hiroaki) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 山田 光昭 (YAMADA, Mitsuaki) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 須田 康裕 (SUDA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 緒方 和幸 (OGATA, Kazuyuki) [JP/JP];

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED)

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUORENE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: フルオレン誘導体の製造方法

(57) Abstract: Fluorenone is condensed with a phenol [e.g., 2-(C<sub>1-4</sub> alkyl)phenol] in the presence of both of a thiol and an aqueous hydrochloric acid solution to produce a fluorene derivative {e.g., 9,9-bis[(C<sub>1-4</sub> alkyl)hydroxyphenyl]fluorene}. The proportion (by weight) of the fluorenone to the thiol is about from 1/0.01 to 1/0.5. The proportion (by weight) of the thiol to the hydrochloric acid (HCl) contained in the aqueous hydrochloric acid solution is about from 1/0.1 to 1/3. The thiol may be a mercaptocarboxylic acid (β-mercaptopropionic acid). Thus, a high-purity fluorene derivative having excellent transparency can be easily produced at low cost without using hydrogen chloride gas, which is difficult to handle.

(57) 要約:

フルオレノンとフェノール類 (2-C<sub>1-4</sub> アルキルフェノールなど) とを、チオール類および塩酸水の共存下で縮合反応させて、フルオレン誘導体 [9,9-ビス(C<sub>1-4</sub> アルキルヒドロキシフェニル)フルオレンなど] を製造する。フルオレノンとチオール類との割合 (重量比) は、フルオレノン/チオール類 = 1/0.01 ~ 1/0.5 程度であり、チオール類と塩酸水中の塩酸 (HCl) との割合 (重量比) は、チオール類/塩酸 = 1/0.1 ~ 1/3 程度である。チオール類としては、メルカプトカルボン酸 (β-メルカプトプロピオン酸) が使用できる。この方法では、透明性に優れた高純度なフルオレン誘導体を、取扱いの難しい塩化水素ガスを使用することなく、安価かつ簡便に製造できる。



WO 03/064358 A1



〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番  
2 号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(74) 代理人: 鍛田 充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒530-0047 大  
阪府 大阪市 北区西天満 6 丁目 3 番 1 9 号 フヨウビ  
ル 10 階 Osaka (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, CZ, KR, US.

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## フルオレン誘導体の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、光学レンズ、フィルム、光ファイバー、光ディスク、耐熱性樹脂やエンジニアリングプラスチックなどの素材原料として有用なフルオレン誘導体の製造方法に関する。

## 10 背景技術

近年、ビスフェノール類を原料とするポリマー（例えば、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル系樹脂など）において、従来品よりも一層の耐熱性、透明性および高屈折率を備えた材料が強く要望されている。フルオレン誘導体の一種である 9, 9-  
15 ービス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン類は、耐熱性に優れ、高透明性で高屈折なポリマーを製造するための原料として有望であり、自動車用ヘッドランプレンズ、CD、CD-ROMピックアップレンズ、フレネルレンズ、レーザープリンター用  $f\theta$  レンズ、カメラレンズ、リアプロジェクションテレビ用投影レンズなどの光学  
20 レンズ、位相差フィルム、拡散フィルムなどのフィルム、プラスチック光ファイバー、光ディスク基板などの素材原料として期待されている。

9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンの合成方法としては、フルオレンを空気酸化して得られるフルオレノンを出発  
25 原料とし、塩化水素ガスおよびメルカプトプロピオン酸を触媒として用いてフェノールと縮合反応させる方法が知られている  
[J.Appl.Polym.Sci.,27(9),3289,1982、特開平6-145087号公報、特開平8-217713号公報]。

しかし、この反応は脱水反応であるため、酸触媒として取扱いの

難しい気体の塩化水素ガスを使用し、工業的に実施するためには専用の塩化水素ガス発生および除外装置を設ける必要がある。また、塩化水素ガスの取扱いには消防法、高圧ガス取締法、毒劇物取締法、大気汚染防止法などの各種法規による規制が適用され、設備の設置、  
5 取扱い、貯蔵については十分な安全対策、環境対策が必要である。

なお、酸触媒として、濃硫酸を用いる場合は、水の存在にもかかわらず、濃硫酸の脱水能力により、反応は進行する。しかし、硫酸廃液が多量に排出され、廃液処理に多大な労力を要する。

一方、塩化水素ガスまたは濃硫酸を触媒とする製造方法で得られるフルオレン誘導体は、一般にスルホン化物などの不純物が存在し、黄色に着色する。従って、高い透明性が要求される前述のポリカーボネート系樹脂やポリエステル系樹脂の原料として使用するためには、前記製造方法で得られたフルオレン誘導体を高度かつ厳密に精製する必要がある。そのため、種々の精製方法が検討されている（特  
10 開平6-321836号公報など）。しかし、このような精製では、  
15 多くの溶媒を使用し、また製造工程が長くなるため、製造原価のコストアップの要因になる。

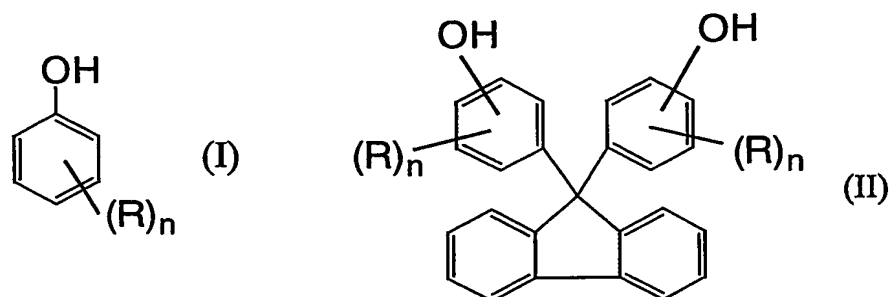
従って、本発明の目的は、取扱いが難しい塩化水素ガスを使用することなく、安全かつ簡便にフルオレン誘導体を高収率で製造できる方法を提供することにある。  
20

本発明の他の目的は、煩雑な精製を行うことなく、簡便かつ安価に、透明性に優れた高純度なフルオレン誘導体を製造する方法を提供することにある。

## 発明の開示

本発明者らは、上記従来技術の問題点に鑑み鋭意検討を重ねた結果、塩化水素ガスに代えて塩酸水を用い、チオール類との共存下で反応を行うと、着色度合いの少ない透明性に優れたフルオレン誘導体を簡便に得ることができることを見出した。

すなわち、本発明では、フルオレノンと式（I）で表されるフェノール類とを、チオール類および塩酸水の共存下で縮合反応させることにより、式（II）で表されるフルオレン誘導体を製造する。



- 5   （式中、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はシクロアルキル基を表す。nは0～4の整数を表す）

- 前記フェノール類には、2-C<sub>1-4</sub>アルキルフェノールなどが含まれる。前記チオール類として、メルカプトカルボン酸（特にβ-メルカプトプロピオン酸）を用いると、着色度合いが少なく、透明性に優れたフルオレン誘導体を得られる。また、チオール類の使用量を  
10   をいわゆる触媒量よりも多くするのが好ましい。例えば、フルオレノンとチオール類との割合（重量比）は、フルオレノン／チオール類＝1／0.01～1／0.5、好ましくは1／0.05～1／0.3程度である。チオール類と塩酸水中の塩酸（塩化水素，HCl）との割合（重量比）は、チオール類／塩化水素＝1／0.1～1／3、  
15   好ましくは1／0.3～1／2程度である。フルオレン誘導体には、9，9-ビス（C<sub>1-4</sub>アルキルヒドロキシフェニル）フルオレン、特に9，9-ビス（4-ヒドロキシ-3-C<sub>1-4</sub>アルキルフェニル）フルオレンなどが含まれる。
- 20   なお、本発明の方法では、反応混合物に抽剤を添加して目的化合物を有機層に分配させ、有機層に晶析溶媒を添加して目的化合物を晶析させてもよい。

本発明の方法では、1回だけの晶析操作により、従来の製造方法

よりもフルオレン誘導体の黄色度又は着色を格段に低下できる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のフルオレン誘導体の製造方法は、フルオレノンとフェノール類とを、チオール類および塩酸水の共存下で縮合反応させる。

#### 〔フルオレン誘導体〕

式(II)で表されるフルオレン誘導体において、Rはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表し、nは0～4の整数（好ましくは0～3、さらに好ましくは0～2、特に0又は1）を表す。なお、置換基Rの種類は置換基の数を示すnによって異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基が例示できる。

シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのC<sub>4-8</sub>シクロアルキル基（好ましくはC<sub>5-6</sub>シクロアルキル基）が例示できる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシ基が例示できる。

アリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基などのC<sub>1-4</sub>アルキルフェニル基、ナフチル基などが例示できる。

Rとしては、アルキル基（例えば、C<sub>1-4</sub>アルキル基、特にメチル基）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基）、アリール基（例えば、フェニル基）が好ましい。

ベンゼン環におけるヒドロキシル基と置換基Rの置換位置は、特に制限されず、例えば、ヒドロキシル基は、2-位、3-位、4-

位のいずれであってもよく、好ましくは4一位である。置換基Rの置換位置は、nの値によっても変動するが、例えば、2一位、3一位、4一位、2, 3一位、2, 4一位、2, 6一位、3, 4一位、3, 5一位などが例示でき、好ましくは2一位、3一位、3, 5一位、さらに好ましくは3一位である。

フルオレン誘導体の具体例としては、例えば、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン; 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビス(アルキルヒドロキシフェニル)フルオレン; 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビス(ジアルキルヒドロキシフェニル)フルオレン; 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビス(シクロアルキルヒドロキシフェニル)フルオレン; 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビス(アリールヒドロキシフェニル)フルオレンなどを挙げることができる。

これらのフルオレン誘導体の中でも、9, 9-ビス(ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス( $C_{1-4}$ アルキルヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(ヒドロキシアリールフェニル)フルオレン、特に9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3- $C_{1-4}$ アルキルフェニル)フルオレン〔例えば、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン〕が好ましい。

## [フルオレノン]

フルオレノンの純度は特に限定されないが、通常、95重量%以上、好ましくは99重量%以上である。

## [フェノール類]

- 5     フェノール類は、前記式 (I) で表される。式 (I) における R 及び n は前記式 (II) と同様である。

フェノール類の具体例としては、例えば、フェノール、アルキルフェノール (o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾールなどのクレゾール類)、ジアルキルフェノール (2, 3-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールなど)、トリアルキルフェノール、アルコキシフェノール (o-メトキシフェノールなどのアニソール類など)、アリールフェノール (o-, m-フェニルフェノールなどのフェニルフェノールなど)、シクロアルキルフェノール (2-シクロヘキシルフェノールなど)などを挙げることができる。

10     フェノール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのフェノール類のうち、C<sub>1-4</sub>アルキルフェノール、例えば2-C<sub>1-4</sub>アルキルフェノール (o-クレゾールなど) が好ましい。

- 15     フェノール類の純度は特に限定されないが、通常、95重量%以上、好ましくは99重量%以上である。

フェノール類の割合は、フルオレン誘導体を収率よく生成させる点及び副反応を抑制する点から、フルオレノンに対して、通常、過剰量用いられる。例えば、両者の割合 (モル比) は、フルオレノン / フェノール類 = 1 / 2 ~ 1 / 30、好ましくは 1 / 3 ~ 1 / 20、

25     さらに好ましくは 1 / 4 ~ 1 / 10 程度である。なお、フェノール類を過剰量使用し、反応溶媒として用いることもできる。

## [塩酸水]

触媒としての塩酸水 (塩酸水溶液) の濃度は、通常、5 ~ 37重量% (例えば、5 ~ 36重量%) 程度であり、好ましくは 10 ~ 3



7 重量%（例えば、25～37重量%）、特に30～37重量%（例えば、35～36重量%）程度である。フルオレノンに対する塩酸水の割合（重量比）は、通常、塩酸（塩化水素，HCl）換算で、フルオレノン／塩化水素＝1／0.01～1／1、好ましくは1／0.05～1／0.5、さらに好ましくは1／0.1～1／0.3程度である。なお、フルオレノンとフェノール類との反応は脱水反応であるため、一般的には、塩酸水を用いても触媒活性を有効に発現させることができない。しかし、チオール類と組み合わせると、塩酸水を用いても、前記反応が有効に進行する。

#### 10 [チオール類]

助触媒としてのチオール類は、慣用のチオール類を使用することができる。例えば、メルカプトカルボン酸（チオ酢酸、β-メルカプトプロピオン酸、α-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオシュウ酸、メルカプトコハク酸、メルカプト安息香酸など）、アルキルメルカプタン（メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタンなどのC<sub>1-4</sub>アルキルメルカプタンなど）、アラルキルメルカプタン（ベンジルメルカプタンなど）又はこれらの塩などが挙げられる。塩としては、例えば、アルカリ金属塩（ナトリウム塩など）が例示できる。チオール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

これらのチオール類の中でも、メルカプトカルボン酸（例えば、β-メルカプトプロピオン酸）が好ましい。

フルオレノンに対するチオール類の割合（重量比）は、通常、フルオレノン／チオール類＝1／0.01～1／0.5、好ましくは1／0.05～1／0.3、さらに好ましくは1／0.08～1／0.15程度である。本発明の製造方法では、塩酸水溶液と組み合わせて使用するチオール類を通常の触媒量よりも多く用いることにより、取扱いの難しい塩化水素ガスを用いることなく、高収率で高

純度のフルオレン誘導体を得ることが可能となる。

チオール類と塩酸水との割合（重量比）は、塩酸水を塩酸（塩化水素， $\text{HCl}$ ）に換算して、通常、チオール類／塩化水素＝ $1/0.1 \sim 1/3$ 、好ましくは $1/0.3 \sim 1/2$ 、さらに好ましくは $1/0.5 \sim 1/1.5$ 程度である。本発明の製造方法では、チオール類と塩酸とを前記割合で用いることにより、透明性に優れたフルオレン誘導体を簡便に製造することが可能となる。

#### 〔フルオレン誘導体の製造方法〕

本発明の製造方法は、フルオレノン、フェノール類（I）、チオール類、及び前記塩酸水を、反応器に仕込み、不活性ガス雰囲気中、攪拌することにより行うことができる。不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどが利用できる。

反応温度は、使用するフェノール類やチオール類の種類によって異なるが、通常、 $10 \sim 100^\circ\text{C}$ （例えば、 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ ）程度、好ましくは $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 程度である。反応温度が低すぎると反応速度が遅くなり、高すぎると副反応が生じて収率の低下を招く。

反応は、トルエン、キシレンなどの溶媒の存在下で行ってもよいが、通常、溶媒の非存在下で行うことができる。また、過剰量のフェノール類を溶媒として用いる場合には、反応をよりスムーズに行うことができる。

反応の進行は、液体クロマトグラフィーなどの分析手段により追跡でき、反応混合物中に未反応のフルオレノンが $0.5$ 重量％以下となった時点を終点とすることができる。反応終了後の反応混合物には、通常、反応生成物であるフルオレン誘導体以外に、未反応のフルオレノン、未反応のフェノール類、触媒、副反応生成物などが含まれている。

反応終了後、反応混合物から慣用の方法（例えば、濃縮、抽出、晶析、濾過、クロマトグラフィなどの手段又はそれらを組み合わせた分離精製手段）により高純度なフルオレン誘導体を得られる。特

に、少なくとも晶析操作、なかでも分配操作と晶析操作とを組み合わせることにより簡便かつ容易に着色のない高純度のフルオレン誘導体を得ることができる。分配操作は、例えば、反応混合物に抽剤（有機溶媒単独、又は有機溶媒と水との混合溶媒）を添加して目的化合物を有機層に移行又は抽出させることにより行うことができ、晶析操作は、必要により有機層を濃縮した後、有機層に晶析溶媒を添加し、必要により冷却することにより行うことができる。

通常、反応混合物から残存する塩酸及びチオール類を除去した後、残渣に対して晶析溶媒を添加し混合溶解する場合が多い。より具体的には、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸及び塩酸の共存下、フルオレノンと、過剰量のフェノール類とを縮合反応させ、反応混合物に抽剤を添加してフルオレン誘導体を有機層に分配させ、有機層を濃縮し、残渣に晶析溶媒を添加して目的化合物を晶析させ、精製したフルオレン誘導体を得てもよい。また、反応混合物をアルカリ水溶液中で中和して水相を除去し、有機層を濃縮し、残渣に対して、晶析溶媒を添加し、フルオレン誘導体を晶析させてもよい。

前記中和処理は、反応混合物に対して少なくともアルカリ水溶液を添加することにより行うことができる。アルカリとしては、アルカリ金属水酸化物、炭酸塩などの無機塩基及び／又は有機塩基が使用できる。前記中和処理は、反応混合物に抽剤とともにアルカリ水溶液を添加することにより行ってもよい。抽剤としては、フルオレン誘導体を可溶な有機溶剤（例えば、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類など）や、必要によりフルオレン誘導体に対する貧溶媒（例えば、水）との混合溶媒が使用できる。

中和処理した後、必要により抽剤層（有機層）を水で洗浄し、水層を除去した後、有機層に適宜、晶析用溶媒を添加して結晶を析出させてもよい。通常、有機溶媒を蒸留などにより除去して有機層を

濃縮し、残渣に対して晶析溶媒を添加することにより、フルオレン誘導体を晶析させる。晶析溶媒は、炭化水素類と極性溶媒とで構成されており、極性溶媒は、フルオレン誘導体との包接結晶を生成するようである。

- 5 炭化水素類としては、ペンタン、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などが含まれる。これらの炭化水素類は単独で又は二種以上混合して使用  
10 できる。好ましい炭化水素類はフルオレン誘導体を可溶な溶媒、特に芳香族炭化水素類（トルエンなど）である。

- 極性溶媒としては、例えば、水、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのC  
15  $C_{1-4}$ アルコール、特に $C_{1-3}$ アルキルアルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、ジ-n-プロピルケトン、ジイソプロピルケトンなどのジ $C_{1-4}$ アルキルケトン、特に $C_{3-7}$ アルキルケトン）、ニトリル類（アセトニトリルなど）などが例示できる。これらの極性溶媒は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。特に  
20 芳香族炭化水素類（特にトルエン）とケトン類（特にアセトン）とで構成された晶析溶媒は、着色原因物質（不純物、着色成分）の除去に効果的である。

- 炭化水素類と極性溶媒との割合は、例えば、炭化水素類1重量部  
25 に対して極性溶媒0.5～10重量部（例えば、1～10重量部）、好ましくは2～8重量部（例えば、2～6重量部）、特に3～5重量部程度である。晶析溶媒の使用量は、通常、残渣（又は固形分）1重量部に対して、1～10重量部、好ましくは1～5重量部（例えば、2～5重量部）程度である。

晶析操作は、慣用の方法、例えば、前記残渣を晶析溶媒に溶解し、混合液を冷却することにより行うことができる。析出した結晶を濾過などにより回収し、必要により洗浄し、乾燥することにより高純度で透明性の高いフルオレン誘導体を得られる。なお、晶析操作は  
5 繰り返してもよいが、本発明では、1回の晶析操作により殆ど着色せず透明性の高いフルオレン誘導体を得ることができる。

本発明の製造方法によれば、透明性が要求されるポリマー（ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂など）の原料となりうる高純度なフルオレン誘導体を得られる。得られたフルオレン誘導体のハンター（Hunter）表色系におけるb値（可視紫外吸収装置（波長380～780nm）を用いて測定した透過率により算出）は、例えば、3以下、好ましくは2以下、さらに好ましくは1.5以下である。

10

#### 15 産業上の利用可能性

本発明では、酸触媒として取扱いの難しい気体の塩化水素ガスを用いる代わりに、これまで酸触媒としては水分の存在が反応阻害となつて活性が有効に発現しなかった塩酸水を使用できるため、安全かつ簡便に高収率でフルオレン誘導体を得られる。また、得られるフルオレン誘導体の純度及び透明度が高く、1回の晶析操作でポリマー原料として使用できるので、精製コストを抑制できる。

20

#### 実施例

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳細に説明するが、  
25 本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例において、純度は高速液体クロマトグラフィー（Waters（株）製）に逆層カラムを用いて分析し、面積百分率で表示した。また、b値は可視紫外吸収装置（（株）日立製作所製）を用いて波長380～780nmで測定した透過率より算出した。さらに、収率は、フ

ルオレノンに対するフルオレン誘導体の割合（モル比）に基づいて算出した。

#### 実施例 1

5 攪拌器、冷却器、および温度計を備えた 2 L のガラス容器に、純度 99 重量% のフルオレノン 75 g、 $\alpha$ -クレゾール 270 g、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸 8.5 g、および 36 重量% 塩酸水 27 g を仕込み、不活性ガス雰囲気中、25℃で6時間、続いて35℃で11時間攪拌し、反応を行った。反応生成物を HPLC で分析した結果、フルオレノンの残存量は 0.1 重量% 以下であった。

10 得られた反応液に、トルエン 300 g および水 80 g を加えた後、32 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH が約 7 になるまで中和した後、水層を除去した。有機層を 80℃に加熱した後、水 80 g で 3 回洗浄した。

減圧蒸留によりトルエン 300 g を回収し、有機層にトルエン-  
15 アセトンの混合液（混合比率 1 : 4（重量比））500 ml を加えて 70℃で1時間攪拌したのち、10℃まで冷却し、結晶化させることにより、目的生成物である 9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン 140 g（収率 89%）を得た。

得られたフルオレン誘導体の純度は 99.6 重量% であった。また、 $b$  値は 1.3（無色透明）であり、これ以上の晶析操作を行うことなく、ポリマー原料として使用できる。

#### 実施例 2

$\alpha$ -クレゾール 270 g に代えてフェノール 225 g を用いる以外は実施例 1 と同様にして反応させたところ、目的生成物である 9,  
25 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン 127 g（収率 87%）が得られた。

得られたフルオレン誘導体の純度は 99.3 重量% であった。また、 $b$  値は 1.7（無色透明）であり、これ以上の晶析操作を行うことなく、ポリマー原料として使用できる。

## 実施例 3

オークレゾール 270 g に代えて オーフエニルフェノール 425 g を用いる以外は実施例 1 と同様にして反応させたところ、目的生成物である 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン 185 g (収率 90%) が得られた。

得られたフルオレン誘導体の純度は 99.0 重量%であった。また、b 値は 1.8 (無色透明)であり、これ以上の晶析操作を行うことなく、ポリマー原料として使用できる。

## 比較例 1

10 攪拌器、冷却器、温度計および塩化水素ガス導入管を備えた 2 L のガラス容器に、純度 99 重量%のフルオレノン 75 g、オークレゾール 160 g 及び  $\beta$ -メルカプトプロピオン酸 2 g を仕込み、不活性ガス雰囲気中、50℃で加熱攪拌し、フルオレノンを完全に溶解させた。塩化水素ガスを 200 ml/分で吹き込むことにより反  
15 応を開始し、反応温度を 50℃に保ち、4時間反応を継続した。反応終了後、窒素ガスを 5 L/分で 30分間吹き込み、反応器内に残留する塩化水素ガスを追い出した。

得られた反応液に、トルエン 300 g および水 80 g を加えたのち、32 重量%水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH が約 7 になる  
20 まで中和した後、水層を除去した。有機層を 80℃に加熱した後に、水 80 g で 3 回洗浄した。

減圧蒸留によりトルエン 300 g を回収し、有機層にトルエン-アセトンの混合液(混合比率 1:4 (重量比)) 500 ml を加えて 70℃で 1 時間攪拌したのちに、10℃まで冷却し、結晶化させる  
25 ことにより、目的生成物である 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン 120 g (収率 76%) を得た。

得られたフルオレン誘導体の純度は 95.2 重量%であった。また、b 値は 12.5 (淡黄色)であり、ポリマー原料として使用可能な b 値 3 以下にするためには、同条件で晶析操作をさらに 3 回行

う必要があった。

#### 比較例 2

5    オークレゾール 160 g に代えてフェノール 133 g を用いる以外は比較例 1 と同様に反応させたところ、目的生成物である 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 101 g (収率 69%) が得られた。

得られたフルオレン誘導体の純度は 93.9 重量%であった。また、b 値は 18.5 (淡黄色) であり、ポリマー原料として使用可能な b 値 3 以下にするためには、同条件で晶析操作をさらに 3 回行う  
10    必要があった。

#### 比較例 3

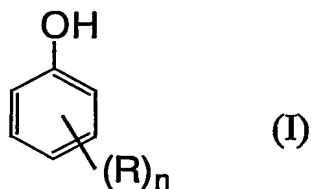
オルトクレゾール 160 g に代えてオルトフェニルフェノール 252 g を用いる以外は比較例 1 と同様に反応させたところ、目的生成物である 9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン 113 g (収率 55%) が得られた。  
15

得られたフルオレン誘導体の純度は 96.1 重量%であった。また、b 値は 19.3 (淡黄色) であり、ポリマー原料として使用可能な b 値 3 以下にするためには、晶析操作をさらに 3 回行う必要があった。



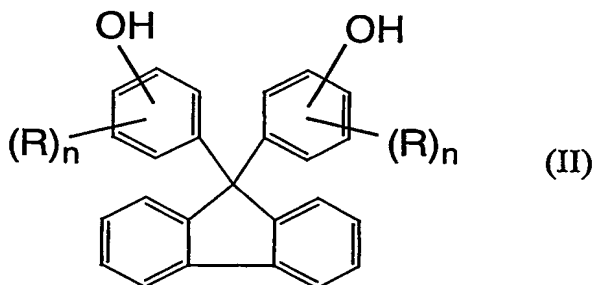
## 請求の範囲

## 1. フルオレノンと式 (I)



(式中、R はアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はシクロアルキル基を表す。n は 0 ～ 4 の整数を表す)

で表されるフェノール類とを、チオール類および塩酸水の共存下で縮合反応させて、式 (II)



(式中、R 及び n は前記に同じ)

で表されるフルオレン誘導体を製造する方法。

10 2. 式 (I) で表されるフェノール類が、フェノール又は C<sub>1-4</sub> アルキルフェノールである請求項 1 記載の方法。

3. 式 (I) で表されるフェノール類が、2-C<sub>1-4</sub> アルキルフェノール、3-C<sub>1-4</sub> アルキルフェノールである請求項 1 記載の方法。

15 4. チオール類がメルカプトカルボン酸である請求項 1 記載の方法。

5. フルオレノンとチオール類との割合 (重量比) が、フルオレノン/チオール類 = 1 / 0.01 ~ 1 / 0.5 である請求項 1 記載の方法。

20 6. チオール類と塩酸水中の塩化水素との割合 (重量比) が、チオール類/塩化水素 = 1 / 0.1 ~ 1 / 3 である請求項 1 記載の方法。

方法。

7. フルオレノンとチオール類との割合（重量比）が、フルオレノン／チオール類＝ $1 / 0.05 \sim 1 / 0.3$ であり、チオール類と塩酸水中の塩化水素との割合（重量比）が、チオール類／塩化水素＝ $1 / 0.3 \sim 1 / 2$ である請求項1記載の方法。

8. 式（II）で表されるフルオレン誘導体が9, 9-ビス（ $C_{1-4}$ アルキルヒドロキシフェニル）フルオレンである請求項1記載の方法。

9. フルオレノンと2- $C_{1-4}$ アルキルフェノールとを $\beta$ -メルカプトプロピオン酸及び塩酸水の共存下で縮合反応させて、9, 9-ビス（4-ヒドロキシ-3- $C_{1-4}$ アルキルフェニル）フルオレンを製造する請求項1記載の方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00634

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C37/20, C07C39/17, C07C41/30, C07C43/23//C07B61/00,  
C08G59/04, C08G63/199, C08G64/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C37/20, C07C39/17, C07C41/30, C07C43/23, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2002-47227 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 12 February, 2002 (12.02.02), (Family: none)	1-9
X	JP 2001-206863 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-206862 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), (Family: none)	1-9
Y	JP 2000-26349 A (Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 April, 2002 (24.04.02)

Date of mailing of the international search report  
21 May, 2002 (21.05.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C37/20, C07C39/17, C07C41/30, C07C43/23 //  
C07B61/00, C08G59/04, C08G63/199, C08G64/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C37/20, C07C39/17, C07C41/30, C07C43/23,  
C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2002-47227 A(大阪瓦斯株式会社)2002. 02. 12(ファミリーなし)	1-9
X	JP 2001-206863 A(大阪瓦斯株式会社)2001. 07. 31(ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2001-206862 A(大阪瓦斯株式会社)2001. 07. 31(ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2000-26349 A(本州化学工業株式会社)2000. 01. 25 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 04. 02

国際調査報告の発送日

21.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴 吹 智 子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443